

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-292044

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl.\*

C 0 8 G 73/10  
B 2 9 C 41/24  
B 3 2 B 27/34  
C 0 8 J 5/18  
C 0 8 L 79/08

識別記号

CFJ

F I

C 0 8 G 73/10  
B 2 9 C 41/24  
B 3 2 B 27/34  
C 0 8 J 5/18  
C 0 8 L 79/08

CFJ

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-25985

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区麹町三丁目2番5号

(22)出願日 平成10年(1998)2月6日

(72)発明者 入里 義広

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(31)優先権主張番号 特願平9-24982

(72)発明者 玉谷 弘明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(32)優先日 平9(1997)2月7日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(54)【発明の名称】 吸水性フィルム及びシート並びにそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 吸水能に優れた高吸水性のシート、フィルム及びそれらを含む複合体を供給する。さらには分解性の高吸水性のシート、フィルム及びそれらを含む複合体を供給する。

【解決手段】 高吸水性樹脂の吸水能に優れた高吸水性のシート、フィルムの製造方法及び架橋ポリアミノ酸を含むことにより得られる分解性の吸水性シート、フィルム及びその製造方法を提供する

【効果】 紙オムツ用、農・園芸用等に使用される吸水体として優れた吸水能を有する高吸水性のシート、フィルム及びそれらを含む複合体並びに分解性を有する高吸水性のシート、フィルムが得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋ポリアスパラギン酸を含有してなる吸水性フィルム及びシート。

【請求項2】 可塑剤を含む、請求項1に記載した吸水性フィルム及びシート。

【請求項3】 架橋ポリアスパラギン酸のゲルを剪断後、キャストすることを特徴とする、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【請求項4】 架橋ポリコハク酸イミドの、ポリコハク酸イミドのイミド環の少なくとも一部を加水分解したものであることを特徴とする、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【請求項5】 ポリアスパラギン酸重合体と架橋剤とを反応したものである、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【請求項6】 架橋ポリアスパラギン酸エステルと架橋剤とを反応したものである、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【請求項7】 請求項3乃至6の何れかに記載した製造法により製造された、吸水性フィルム及びシート。

【請求項8】 純水及び/又は生理食塩水に対して不溶性である、請求項1乃至7の何れかに記載したフィルム及びシート。

【請求項9】 請求項1、2、7又は8の何れかに記載したフィルム及びシートからなる吸水剤。

【請求項10】 請求項1、2、7又は8の何れかに記載したフィルム及びシートを多層構造の少なくとも一部の層に有することを特徴とする、多層構造吸水性複合体。

【請求項11】 請求項1、2、7又は8の何れかに記載したフィルム及びシートからなる吸水性複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は吸水性フィルム、シート及びそれからなる複合体及びそれらの製造方法、並びに分解性を有する吸水性フィルム、シート及びそれからなる複合体及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しく述べては、優れた吸水性を有し、成形性に優れた吸水性フィルム、シート及びそれからなる複合体及びそれらの製造方法、並びに優れた吸水性を有し、成形性に優れ、廃棄時には容易に分解しやすい吸水性フィルム、シート及びそれからなる複合体及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

【吸水性樹脂に関する先行技術】 吸水性樹脂は、自重の数十倍から数千倍の水を吸収できる樹脂であり、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレーンシングル、医療用アンダーパット、パッパー剤等の医療用品、パット用シート、携帯用ト

イレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保水材、切り花の延命剤、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培、植生シート、種子テープ、流体播種、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、結露防止用建築材料、木材、建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コントロート混和剤、ガスケット・パッキン等の土木建築資材、モバイル等の電子機器のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥の凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、染色用のり、水膨潤性玩具、人工雪等の幅広い分野に使用されている。また、その薬品余放性を利用して、余放性肥料、余放性農薬、余放性薬剤等の用途にも期待されている。さらにその親水性を利用して湿度調整材、電荷保持性を利用して帯電防止剤等の使用も期待される。

【0003】 このような用途に使用されている吸水性樹脂としては、例えば、架橋ポリアクリル酸部分中和物（特開昭55-84304号・米国特許4625001号）、澱粉-アクリロニトリル共重合体の部分加水分解物（特開昭46-43995号）、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体（特開昭51-125468号）、酢酸ビニル-アクリル酸エチル共重合体の加水分解物（特開昭52-14689号）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ヒアクリル酸ヒビ重合架橋物（欧州特許0068189号）、カチオン性モノマーの架橋体（米国特許4906717号）、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（米国特許4389513号）などが知られている。

【0004】 ところが、これらの吸水性樹脂組成物は分解性を有しないため、使用後の廃棄が問題である。現状としては、これらの吸水性樹脂は、廃棄時には焼却処理する方法と埋め立てする方法が行われているが、焼却炉で処理する方法では、焼却時に発生する熱による燃焼の損傷のほかに、地球の温暖化や酸性雨の原因となることが指摘されている。また、埋め立て処理する方法では、プラスチックは容積がかさばる、腐らないため地盤が安定しない等の問題があるうえ、埋め立てに適した場所がないなど、大きな問題となっている。

【0005】 すなわち、これらの樹脂は分解性を有しない、水中や土壤中では半永久的に存在するので、廃棄物処理における環境保全を考えると非常に重大な問題である。例えば、紙おむつ、生理用品等の衛生材料に代表される使い捨て用途の樹脂の場合、それをリサイクルすれば多大な費用がかかり、焼却するにも大量であるため地球環境への負荷が大きい。また、農・園芸用保水材とし

て架橋ポリアクリル酸樹脂を使用した場合、土壤中でCa<sup>2+</sup>等の多価イオンとコンプレックスを形成し、不溶性の層を形成すると報告されている（松本ら、高分子、42巻、8月号、1993年）。しかし、このような層はそのものの毒性は低いと言われているが、自然界には全くないものであり、長期に渡るそれら樹脂の土壤中の蓄積による生態系への影響は不明であり、十分に調べる必要があり、その使用には慎重な態度が望まれる。同様に非イオン性の樹脂の場合、コンプレックスは形成しないが、非分解性のため土壤中の蓄積する懼れがあり、その自然界への影響は疑わしい。

【0006】さらにこれらの重合系の樹脂は、人間の肌等に対して毒性の強いモノマーを使用しており、重合後の製品からこれを除去するために多くの検討がなされているが、完全に除去することは困難である。特に工業的規模での製造ではより困難となることが予想される。

【0007】【生分解性を有する吸水性樹脂の技術的背景】一方、近年、「地球上にやさしい素材」として生分解性ポリマーが注目されており、これを吸水性樹脂として使用することも提案されている。このような用途に使用されている生分解性を有する吸水性樹脂としては、例えばポリエチレンオキシド架橋体（特開平6-157795号等）、ポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体（米国特許4650716号）、アルキノ酸架橋体、澱粉架橋体、カリアミノ酸架橋体などが知られている。この中でポリエチレンオキシド架橋体、ポリビニルアルコール架橋体は吸水量が小さく、特に生鮮食品の鮮度保持材、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾、ペーパータオルなどの高い吸水能が要求される製品の素材として使用する場合、有用でない。

【0008】また、これらの化合物は特殊な菌のみしか、生分解することができないので、一般的な条件では生分解性は遅かったり、もし（は全く）分解しなかったりする。さらに分子量が大きくなると極端に分解性が低下する。また、カルボキシメチルセルロース架橋体、アルキノ酸架橋体、デンプン架橋体等の糖類架橋体は、その分子内に強固な水素結合を多く含むために、分子間、ポリマー間の相互作用が強く、そのため分子鎖が広く開くことができず、吸水能は高くならない。

【0009】【ポリアミノ酸系吸水性樹脂の技術的背景】一方、ポリアミノ酸を架橋して得られる樹脂は生分解性を有するために地球環境にやさしく、また生体内に吸収されても酵素作用により消化吸収され、しかも生体内での抗原性を示さず、分解生成物も生物の皮膚や粘膜に対して炎症性が低いことが明らかにされているので、人に対してもやさしい素材である。このような樹脂の記載例として、ポリーアーグルタミン酸にγ線を照射して高吸水能を有する樹脂を製造する方法が記載されている（国岡ら、高分子論文集、50巻10号、755頁（1993年））。しかし、工業的な観点からは、この技術

に用いる<sup>60</sup>Co照射設備は、放射能の遮断を行うために大がかりな設備が必要であり、その管理にも十分な配慮が必要であるため現実的ではない。また、出発物質であるポリグルタミ酸が高価であることも問題点である。また、酸性アミノ酸を架橋させてハイドロゲルを得る方法が報告されている（Akamatsuら、米国特許第3948863号；特公昭52-41309号、岩田ら、特開平5-279416号）。さらに架橋アミノ酸樹脂を吸水性ポリマーに用いる報告がされている（Sikesら、特表平6-506244号；米国特許第5247068及び同第5284936号、鈴木ら、特開平7-309943号、原田ら、特開平8-59820号）。

【0010】【吸水性樹脂の形状に関する技術的背景】生分解性・非生分解性に関わらず、これらの樹脂はそのほとんどが粒状であり、成形性に乏しいため、特に生鮮食品の鮮度保持材、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾、ペーパータオルなどの高い吸水能が要求される製品の素材として使用する場合、パルプ等ではさみ、多層構造にして使用しているのが現状である。しかし、粒状樹脂をパルプ間に均一に分布させるには高度の技術を必要とする。一方、これらの樹脂の微粉を熱可塑性樹脂に混練りする方法（特開昭57-172952号、特開昭57-19046号）、熱硬化性組成物に混合・分散させる方法（特開昭59-8753号、特開昭58-157847号、特開平7-82401号等）も知られている。しかし、これらの組成物は吸水性樹脂がバイオグリセリン等内に分散しているために、必ずしも吸水性樹脂の吸水能が完全に発現されることは難しく、またバイオグリセリン等によって嵩高になり、見かけほどで吸水能を示さなかった。このように実質上優れた吸水能を有するシート、フィルムはない、強く望まれていた。

【0011】一方、生分解性を有する高吸水性のシート、フィルムは全く見当たらなく、分解性を有し、高い吸水能を有する吸水シート、フィルムが強く望まれていた。

### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような従来の問題点を解決し、生分解性を有し、優れた吸水能を有するフィルム、シート及びそれらからなる複合体を提供することにある。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討することにより本発明を完成するに至った。即ち本発明は、以下の【1】～【11】に記載した事項により特定される。

【1】架橋ポリアスパラギン酸重合体を含有してなる吸水性フィルム及びシート。

【2】可塑剤を含む、請求項1に記載した吸水性フィルム及びシート。

【3】架橋ポリアスパラギン酸重合体のゲルを剪断後、

キャストすることを特徴とする、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【4】架橋ポリコハク酸イミドの、ポリコハク酸イミドの一部を加水分解したものであることを特徴とする、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【5】ポリアスパラギン酸重合体と架橋剤とを反応したものである、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【6】架橋ポリアスパラギン酸エステルと架橋剤とを反応したものである、吸水性フィルム及びシートの製造方法。

【7】請求項3乃至6の何れかに記載した製造法により製造された、吸水性フィルム及びシート。

【8】純水及び水又は生理食塩水に対して不溶性である、請求項1乃至7の何れかに記載したフィルム及びシート。

【9】請求項1、2、7又は8の何れかに記載したフィルム及びシートからなる吸水剤。

【10】請求項1、2、7又は8の何れかに記載したフィルム及びシートを多層構造の少なくとも一部の層に有することを特徴とする、多層構造吸水性複合体。

【11】請求項1、2、7又は8の何れかに記載したフィルム及びシートからなる吸水性複合体。

【0014】

【免明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。

【0015】(1) 吸水性フィルム及びシート並びにそれらからなる複合体

本発明で使用される吸水シート、フィルムは厳密には区別されないが、一般的に0.2mmより薄いものをフィルムと呼び、それ以上のものをシートと呼ぶ。本発明では、以後、便宜的にフィルム及びシートを略してシート類と呼ぶ。また吸水能を有するフィルム及びシートを吸水シートと呼ぶ。一般的には、シート類は平滑で均一な厚みを有するものであるが、場合により、エンボス状等の非均一構造をとることもできる。また、平面ではない3次元的な構造を取ったものも構わない。例えば、レース状とか、そりを持っていてもよい。本発明のシート類は、その表面を加工してもよい、また、必要に応じて穴を空けたり、切り込み、ひびをいれてもよい。一方、本発明で使用される吸水シートは単独でも、他の素材との組み合せによる複合体でも構わない。複合体の構造は特に限定されないが、例えば、パルプ、不織布等にはさみ、サンドイッチ構造にする方法、樹脂シート、フィルムを支持体として多層構造とする方法、樹脂シートにキャストし、二層構造とする方法等がある。

【0016】(2) 吸水シートを構成する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂

本発明の吸水シートは架橋ポリアスパラギン酸からなる。架橋ポリアスパラギン酸の基本骨格は、アスパラギン酸が脱水縮合したポリイノチドであるが、アスパラギ

ン酸以外に他のアミノ酸を含んでいても構わない。アミノ酸成分の具体例としては、例えば、20種類の必須アミノ酸、レオニルニチン、一連の $\alpha$ -アミノ酸、 $\beta$ -アラニン、 $\gamma$ -アミノ酪酸、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、酸性アミノ酸の $\omega$ -エステル、塩基性アミノ酸、塩基性アミノ酸のN置換体、アスパラギン酸レオニルアミノ二 $\omega$ 量体(アスパルチム)等のアミノ酸及びアミノ酸誘導体、レーンステイン酸等のアミノカルボン酸等を挙げることができる。 $\alpha$ -アミノ酸は、光学活性体(L体、D体)であっても、ラセミ体であってもよい。また、架橋ポリアスパラギン酸は他の単量体成分を含む共重合体であってもよい。共重合体の単量体成分の例としては、アミノカルボン酸、アミノスルホン酸、アミノホスホン酸、ヒドロキカルボン酸、カルカブトカルボン酸、メルカブトスルホン酸、メルカブトホスホン酸等が挙げられる。また、多価アミン、多価アルコール、多価チオール、多価カルボン酸、多価スルホン酸、多価ホスホン酸、多価ヒドロゲン化合物、多価カルバモイル化合物、多価カルボン酸化合物、多価カルボン酸アミド化合物、多価エボキシ化合物、多価イソシアート化合物、多価イソチオシアート化合物、多価カルボン酸化合物、多価カルバム化合物、多価反応性不飽和結合化合物、多価金属等が挙げられる。共重合体である場合は、プロノキ、コポリマーであっても、ランゲム、コポリマーであっても構わない。また、グラフトしても構わない。これらの中で、高い吸水性を有するオリゴアスパラギン酸単独にて基本骨格を形成したほうが好ましい。本発明に使用される架橋ポリアスパラギン酸の側鎖構造については、単純にイミド環を開環した構造でカルボキシル基を持つ基であるが、他の置換基を導入した構造であっても構わない。例えば、リンジ等のアミノ酸残基、カルボキシル基を有する炭化水素基、スルホン酸基、カチオンを有するベンゼンジト基等がある。

【0017】またカルボキシル基、もし「は側鎖基は、ポリマー主鎖のアミド結合に対して、アスパラギン酸残基の場合は、 $\alpha$ 位に置換されていても、 $\beta$ 位に置換されていても構わない。カルボキシル基の場合は、水素原子が結合した形でも、塩を構成しても構わない。カルボキシル基の対イオンとしては、アルカリ金属塩、アノニウム塩、アミニ塩等がある。本発明に使用されるポリアスパラギン酸は架橋体であり、そのポリマー基本骨格と架橋部分の結合部分は、アミド結合、エステル結合、チオエステル結合である。

【0018】これらの架橋部分及び側鎖部分は、無置換でも、置換していてもよい。置換基としては、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキル基、炭素原子数3から8のシクロアルキル基、アラルキル基、置換していてもよいフェニル基、置換していてもよいナフチル基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアル

コキニ基、アラルキルオキシ基、フェニルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していくてもよいアルキルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していくてもよいアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していくてもよいジアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していくてもよいトリアルキルアミノニウム基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、メチオニル基、フルホル酸基、下くす酸基及びこれらの塩、アルコキカルボニル基、カルボニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。吸水シート中の、架橋ボリアラバガニン酸系樹脂の組成は特に限定されないが、樹脂単体であっても、他の添加物を加えても構わない。他の添加物を加える場合は、その添加量は特に限定されないが、組成物全体に対して0.01~7.0重量%が好ましく、0.1~5.0重量%が特に好ましい。本発明に使用される吸水シートは必要により、架橋ボリアミノ酸系吸水性樹脂以外の吸水性樹脂を混合して用いても良い。また、必要により、食塩、コロイダルシリカ、ホワイトカーボン、超微粒子シリカ、酸化チタン粉末等の無機化合物、キレート剤等の有機化合物を添加しても構わない。さらに可塑剤、酸化剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、殺菌剤、防カビ剤、肥料、香料、消臭剤、顔料等を混合しても構わない。

**【0019】(3) 吸水シートに含まれる可塑剤**  
本発明の吸水シートは、場合によっては可塑剤を添加することができる。本発明の可塑剤としては、各種の親水性化合物が使用できる。その目的は吸水シートに柔軟性を付与することにある。場合によっては、特に加えなくても構わない。本発明に使用される可塑剤としては特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、プロパン、イソプロパノール、ブクノール等のアルコール、キ酸、酢酸、プロピオノ酸、吉草酸、シュウ酸、こはく酸、アンピノ酸、マロン酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、アセトジカルボン酸等のカルボン酸、メタンスルホン酸、エタシスルホン酸、プロパンスルホン酸、リグニスルホン酸等のスルホン酸、エチレングリコール、シエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリブロピレングリコール等のグリコール類、ギリビニルアルコール、部分加水分解ギリビニルアルコール、ポリエチレングリム、ポリアリルアミン等の水溶性合成ポリマー、エタノールアミン等のアミノアルコール、エリトロール、エリトルロール、エリトルトール、トレオース、 $\beta$ -マラビノース、キルロース、 $\alpha$ -キシロース、 $\beta$ -デオキシノース、 $\alpha$ -リキニース、リブロース、リボース、アラビトール、リビトール、 $\alpha$ -アルトロース、 $\beta$ -アルトロース、 $\beta$ -アロース、イドース、 $\alpha$ -ガラ

クトース、 $\beta$ -ガラクトース、 $\alpha$ -キノボース、 $\alpha$ -ガルコース、 $\beta$ -ガルコース、グロース、ジギクロース、ジキトキノース、シマロース、ツルボース、タガトース、 $\alpha$ -クコース、 $\alpha$ -フコース、 $\beta$ -フコース、 $\alpha$ -マヌロース、 $\alpha$ -ラムノース、イノシトール、ガラクチトール、ウエリントール、ガルシトール、マニトール、イソロニ酸、ガラクタニ酸、 $\alpha$ -ガラクツオニ酸、グルカル酸、 $\beta$ -グルクロン酸、 $\beta$ -グルクロン酸、 $\beta$ -グルコニ酸、 $\beta$ -デオキシノグルコニ酸、マヌロニ酸-6、 $\beta$ -ラクトン、エチル- $\beta$ -アラクトン、メチル- $\beta$ -ガラクトピラノイド、メチル- $\beta$ -ガラクトピラノイド、メチル- $\beta$ -グルコピラノイド、メチル- $\alpha$ -グルコピラノイド、メチル- $\beta$ -グルコピラノイド、メチル- $\alpha$ -マヌロピラノイド、メチル- $\beta$ -マヌロピラノイド、N-アセチル- $\alpha$ -ガラクトサミン、N-アセチル- $\alpha$ -グルコサミン、N-アセチルマノサミン、 $\alpha$ -ガラクトサミン塩酸塩、 $\alpha$ -グルコサミン、 $\alpha$ -マヌロサミン塩酸塩、ムラミン酸、 $\alpha$ - $\beta$ -ブタース、 $\beta$ - $\beta$ -ブタース、 $\alpha$ -ブロース、 $\beta$ -ブロース、オクシトール、オクシロース、 $\alpha$ -イドニン酸、 $\beta$ -ヌロース、グルビトール、 $\alpha$ -クエクチトール等の单糖類、ガラクトール、イドアラビトール、キロビオース、ギリチオビオース、コーンゼオース、コンドロース、スクロース、セロビオース、 $\alpha$ -ガロース、 $\beta$ -ガロース、 $\alpha$ - $\beta$ -レハロース、ニゲロース、ヒアロビウロニ酸、 $\beta$ -マルトース、 $\alpha$ -イリヒオース、 $\alpha$ -ラクトース、ラミナリビオース、リチノース等の二糖類、 $\beta$ -ケチオース、スクキオース、セロトリオース、ブランチオース、マルトトリオース、 $\alpha$ -メレブトース、ラクト- $\beta$ -テトラオース、ラフィノース等の三糖類、アガロース、アムロース、アラロース、アラチト、アラバム、アラビノガラクトン、フルキニ酸、イヌリノ、カードラム、ガラクタノ、キシラム、キチノ、グルコマンナン、コンドロイチン、コンドロイチニ-4-硫酸塩、コンドロイチニ-6-硫酸塩、デキストラシ、デキストラシ、ヒアルロニ酸、ブルラン、 $\beta$ -クナム酸、マノナン、リケナン、レバム、キトサン、キリサン、コハク酸変性物、デノブ、カチオ化デノブ、セガロース、カルボキシメチセルロース、メチセルロース、エチセルロース、アセチセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、カチオ化セルロース等の多糖類、20種類の必須アミノ酸、レオニニチジン、一連の $\alpha$ -アミノ酸、 $\beta$ -アラニン、 $\gamma$ -アラニン、酪酸、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、酸性アミノ酸のN-エステル、塩基性アミノ酸、塩基性アミノ酸のN置換体、アスパラガニ酸-レーフェニルアラニン-2量体(アスパルテム)等のアミノ酸及びアミノ酸誘導体、レシチンスティン酸等のアミノカルボン酸、アデニン、アデノシン、アデノシン-3'-リン酸、イノシン、ウラシ

ル、ウリジン、オロト酸、キサンチン、キサントン、  
グアニン、グアノシン、シチジン、シトジン、シヒドロ  
ウラシル、チミジン、デオキシアデノシン、デオキシウ  
リジン、デオキシグアノシン、デオキシシチジン、ヒポ  
キサンチジン、アデノウリジン等の核酸及びその誘導  
体、ホスファチジル酸、ホスファチジルグリセリン、ホ  
スファチジルシート、ホスファチジルエチレニル  
アミド、ホスファチジルコリン、ホスファチジルセリ  
ン、ピロホスファチジル酸、スフィンゴエノール等の  
脂質、グリコルビン酸、イノシトール、コリン、チ  
ミン塩酸塩、ニコチニ酸、ニコチニアミド、バントニ  
酸、ビリドキシン塩酸塩、ビリドキサール塩酸塩、ビリ  
ドキサンミン塩酸塩、シアノコバラミン、グルクチオ  
ン、補酵素A、補酵素B、チアミンピコリニ酸、ビリ  
ドキクレオチド、ビリドキサールリシン酸、ビリドキサ  
ルリシン酸、フラビンモノマクレオチド、葉酸補酵素等  
のビタミン及び補酵素類が挙げられる。これらの中で分  
子内に親水基を豊富に持つ化合物が均一に混合しやす  
く、また得られたフィルム、シートに觸りを生しないの  
で好ましい。すなわち、ワルビトール、ベニタエリスリ  
トール、イソローラ酸、ガラクタリ酸、 $\alpha$ -ガラクトロ  
酸、グルカル酸、 $\beta$ -グルクロン酸、グルコニ酸、グル  
コノ酸、2-デオキシグルコノ酸、マヌロノ酸-6、  
3-ラクトン、 $\alpha$ -ガラクトサミン塩酸塩、 $\alpha$ -マンノ  
サミン塩酸塩、ムラミン酸、アルギン酸、コンドロイチ  
ノ-4-硫酸塩、コンドロイチン-6-硫酸塩、ヒアル  
ロノ酸、ヒクナ酸、キトサン、キトサン-コハク酸変  
性物、カチオン化デンプン、カルボキシメチルセルロー  
ス、ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化セルロ  
ースが好ましく、ワルビトール、ベニタエリスリトール、  
グルコノ酸、 $\alpha$ -ガラクトサミン塩酸塩、コンドロイチ  
ノ-4-硫酸塩、コンドロイチン-6-硫酸塩、アルギ  
ン酸、ヒアルロノ酸、キトサン、キトサン-コハク酸変  
性物、カチオン化デンプン、カルボキシメチルセルロー  
ス、カチオン化セルロースが特に好ましい。本発明に使  
用される可塑剤は必要により、2種以上の他の可塑剤と  
混合して用いても良い。これらの可塑剤の使用量は特に  
限定されないが、使用する場合は、組成物に対して、  
0.01~80重量%が好ましく、0.1~30重量%  
がより好ましい。可塑剤の添加時期、方法は特に限定さ  
れず、非架橋ポリコハク酸イミドの製造時、架橋ポリコ  
ハク酸イミドからなるシート類の製造時、加水分解時  
のいずれであっても構わない。この中で、架橋ポリコハク  
酸イミドのシート類の製造時に添加する方法が好まし  
い。

#### 【0020】(4) 吸水性シートの製造方法

化成形の吸水性シートは架橋ポリアスパラギン酸重合体からなるが、その製造方法は特に限定されない。その製造法の例としては、(4-1) 水又は極性有機溶媒<sup>1)</sup>水で膨潤した架橋ポリアスパラギン酸系樹脂のゲルを切断

後、キャストする方法、(4-2) 架橋ポリコハク酸イミドのシート類を加水分解する方法、(4-3) 非架橋ポリアスパラギン酸と架橋剤をキャスト後、もしくはキャラクシながら反応する方法、(4-4) 非架橋ポリアスパラギン酸エチルと架橋剤をキャスト後、もしくはキャラクシしながら反応する方法がある。

【0021】(4-1) 水又は極性有機溶媒「水で薄潤した架橋ポリマー(ラギ)酸系樹脂のゲルを剪断後、  
水を含むする方法

本発明の吸水性レートの製造方法の一つとしては、水又は水と極性有機溶媒を用いて膨潤させた樹脂のゲルを剪断し、その懸濁液をキャストし、乾燥する方法がある。もしくは、水又は水と極性有機溶媒とともに吸水性樹脂を湿式粉碎しながら剪断し、その懸濁液をキャストし、乾燥する方法がある。使用する溶媒は水又は水と極性有機溶媒の混合液である。極性有機溶媒は、特に限定されないが、水と混和性を有するものが好ましい。一般にはメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メチルエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、ブロピレングリコール、ブロコピレングリコール等のブロール類、アセトナ、メチルエチルケトン、メチルイソチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、シナキサン等の環状エーテル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリド、N、N'-ジメチルイミダゾリド等、メチルフルオロキンド、スルオラ等がある。特に乾燥が容易であり、かつ乾燥後に組成物内に溶剤が残留しない点でメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ブタノールが好ましい。有機溶剤と水の使用量及び比は特に限定されないが、有機溶媒の割合として0.1～90重量%が好ましく、10～60重量%が特に好ましい。水单独では樹脂が膨潤するので、懸濁液の粘度が著しく高くなり、キャストが困難になりやすい。そのため高濃度で使用することは困難であり、低濃度でしか使用できない。水单独で使用する方法は、膜厚が薄い樹脂の製造法に向う。水と極性有機溶媒を使用する場合は、有機溶剤と水の比を調整すると、吸水性樹脂の膨潤度を制御できるので、キャスト前の懸濁液の粘度と濃度を調整できる。この方法では、膜厚の薄いものから厚いものまで製造できる。本発明に使用される吸水性樹脂の吸水能の一つである吸水量は、目的とする使用用途によって変わってくる。その吸水量は特に限定されないが、蒸留水の場合にて、吸水性樹脂の単位重量に対して10～2000倍が好ましく、100～1000倍がより好ましい。使用する吸水性樹脂の濃度は、樹脂を含んだ懸濁液に対して、0.1～60重量%が好ましく、1～30重量%が特に好ましい。膜厚が薄い吸水レートの製造の場合は、比較的低濃度の吸水性樹脂懸濁液を用い

て行った方がよい、吸水性樹脂の濃度は0.1～3.0重量倍が好ましく、特に1～2.0重量倍が好ましい。膜厚が厚い吸水性シートの製造の場合は、高濃度の吸水性樹脂懸濁液を用いて行った方がよい、吸水性樹脂の濃度は1～6.0重量倍が好ましく、特に5～6.0重量倍が好ましい。吸水性シートの膜厚は、使用する用途によって変わってくる。膜厚が薄い場合は、吸水性シートとして使用した場合に、吸水速度が速くなるが、同じ面積では重量が小さくなるために吸水量は低くなる。また、機械的強度が低くなり、乾燥中に割れやすくなったりする。膜厚が厚い場合は、吸水速度が低下するが単位面積当たりの吸水量は高くなる。吸水性シート製造時の剪断は、通常、剪断機やホモジナイザーにより行なう。これらの機器は、ゲルを含む懸濁液を剪断できる様式のものであれば特に制限されないが、例えば、攪拌翼が高速回転（例えば、500～20000 ppm）する様式のもの、刃付き攪拌翼が高速回転（例えば、500～20000 ppm）するものが好ましく使用される。より具体的には、刃付きのミキサー、バイブライインミキサー、ホモジナライザーキャッサー、ディスインテクグレーター、スパイクミル、ゴラトールヤンマー等が挙げられる。キャストに使用される基材としては、特に限定されないが、一般的にはカラマ板、プラスチック板、金属板、紙等が挙げられる。難型性を必要とする場合は、ガラス板、テフロン板、金属板等が好ましい。キャストした吸水性樹脂懸濁液の乾燥温度は特に限定されないが、20～150°Cが好ましく、特に40～100°Cが好ましい。ここで乾燥温度は、徐々に昇温する方法でも、急激に高い温度中にキャスト物をいれても構わない。ただし、徐々に昇温した場合は連続体に近いものが得られ、急激に乾燥した場合は、断続化が進み、割れる場合がある。また、高濃度にてキャストすると、連続体になりやすく、シート類状の樹脂が選られる場合があるが、キャスト時又は乾燥時に必要な大きさに切断して用いればいい。

#### 【0022】(4-2) 架橋ポリコハク酸イミドのシート類を加水分解する方法

本発明に使用される架橋ポリコハク酸イミドのシート類は以下の方法にて製造される。例えば、非架橋ポリコハク酸イミドと架橋剤を同時にキャストし、反応させる方法、非架橋ポリコハク酸イミドをキャストした後に、架橋剤を反応させる方法、架橋ポリコハク酸イミドと有機溶媒及び又は水の懸濁液をキャストする方法、架橋ポリコハク酸イミドと有機溶媒及び又は水からなるゲルを剪断してキャストする方法等が挙げられる。その一例として、ポリコハク酸イミドの溶液に架橋剤を加え、素早く均一にかき混ぜ、ガラス板等上にキャストし、溶媒を除去することにより得られる。もしくはポリコハク酸イミドのフィルムもししくはシートに架橋剤を反応させることにより得られる。得られた架橋ポリコハク酸イミドのシート類を希アルカリ水中で加水分解して、イミド環

を開環し、乾燥することにより吸水性シートが得られる。架橋ポリコハク酸イミドのシート類の製造に使用される溶媒は、ポリコハク酸イミドを溶解できるものであればよい、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルピロリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジン、ジメチルメルカコンジ、スルホラム等が挙げられる。この中でポリコハク酸イミドの溶解性が高い、乾燥により除去しやすいN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドが特に好ましい。架橋ポリコハク酸イミドのシート類製造時のポリコハク酸イミドの濃度は、特に限定されないが、0.1～5.0重量%が好ましく、特に1～4.0重量%が好ましい。使用される架橋剤としては、イミド環と反応する多官能性化合物であれば特に限定されないが、ポリアミド、ポリチオール等がある。

【0023】一般にヒドラン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタジニアミン、1,4-ブタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウニデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘドロデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、1,2-ヘキサン、2,2-ビメチル(アミノメチル)ブタノン、テトラメチルブタノン、ヘキサメチルブタノン、トリエチレントラノン等の脂肪族ポリアミン、ノルボリネンジアミン、1,4-ジアミノノクロロキサン、1,3,5-トリアミノノクロロキサン、イソホロシジアミン等の脂環式ポリアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、リソノ、オルニチンに代表されるような塩基性アミノ酸もししくはそれらのエスチル類、シスクミン等のモノアミノ化合物がノカルファイド結合により結合したもの及びその誘導体等のポリアミン、1,2-エクシジチオール、1,3-ブロパンジチオール、1,4-ブタジチオール、1,6-キサンジチオール、ヘンクエリスチオール等の脂肪族ポリチオール、ヘンクロキサンジチオール等の脂環式ポリチオール、キシリレンジチオール、シノゼンジチオール、トルエンジチオール等の芳香族ポリチオール、トリメチロールブロバントリス(チオグリコレート)、トリメチロールブロバントリス(3-メチルカブトブロピオアート)、ヘンクエリスチオールテトラキス(チオグリコレート)、ヘンクエリスチオールテトラキス(3-メチルカブトブロピオアート)ポリチオール等のエスチル類が挙げられる。この中で好ましいのは、臭気が少ない、ポリコハク酸イミドのイミド環との反応性が高いヒドラン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタジニアミン、ヘキサメチレンジアミン、リソノ、オルニチンが好ましい。

【0024】使用する架橋剤の量は、架橋剤の官能数、分子量によって決まっている。その使用量は特に限定さ

れないが、ポリコハク酸イミドに対して0.5～3.0モル%が好ましく、特に1～2.0モル%が好ましい。架橋剤を含むポリコハク酸イミド溶液をキャスト後も乾燥条件は特に規定されない。乾燥温度は、使用する溶剤によって変わっているが、一般には20～150°Cが好ましい。特に40～100°Cが好ましい。ここで乾燥温度は、余々に昇温する方法でも、急激に高い温度中にキャスト物をいれても構わない。ただし、余々に昇温した場合は連続体に近いものが得られ、急激に乾燥した場合は、ひびが入りやすいので、余々に昇温する方法が好ましい。本発明に使用される架橋ポリコハク酸イミドのシートの架橋方法としては、全体に均一な方法であっても、表面架橋であっても構わない。全体に均一な架橋を行う方法としては、架橋剤をポリコハク酸イミドの溶液に均一に混合し、キャスト、乾燥すればいい。表面架橋を行う場合は、まず、ポリコハク酸イミドの溶液を架橋剤を加えず、キャストし、乾燥するか、もしくは少量の架橋剤を加えてキャストして乾燥して架橋ポリコハク酸イミドのシート類を得る、得られたシート類に、架橋剤を含む溶液を吹きかけるか、架橋剤を含む溶液に浸すことにより、表面架橋を行う。

【0025】本発明の吸水フィルム及びシートは、さらに、架橋ポリコハク酸イミドのシート類を加水分解することにより得られる。加水分解の方法は特に限定されないが、例えば、架橋ポリコハク酸イミドのフィルムをアルカリ水に浸して加水分解する。場合によっては、搅拌しながら行っても構わない。架橋ポリコハク酸イミドのフィルムの加水分解に使用される試薬は、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩、シウ酸ナトリウム等のアルカリ金属塩、アンモニア水等が挙げられる。この中で、安価な水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、場合によっては、加水分解反応以外の方法を用いててもよい。例えば、グリシン基、カルボキシル基、スルホン酸基、カチオン基等を含むアミン、チオール等を反応させる方法である。使用するアルカリ水の濃度は、0.01～8重量%が好ましく、0.1～5重量%がより好ましい。加水分解時の反応温度は、溶夜中のアルカリ濃度によって選択すればいい。すなわち、アルカリ濃度が高い場合は低温を選択し、アルカリ濃度が低い場合は温度をかけても構わない。ただし、高濃度、高温では、ネットそのものが分解されるので温和な条件が好ましい。好ましくは、5～100°C、より好ましくは、10～40°Cが挙げられる。アルカリ開環の時間はアルカリ水の濃度によって変わるが、一般には30秒～100時間が好ましく、5分～10時間が特に好ましい。アルカリ開環後

のフィルムもしろいはノートは、場合によっては、その酸もしろいは酸の塩を別の種類の塩にて交換して用いることもできる。

【0026】塩交換に使用される材イオノとしては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等がある。具体的にはナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、チトラチオカルボニウム、チトラエチルカルボニウム、チトラプロピルアミノニウム、チトラブチルアミノニウム、チトラブチルアミノニウム、チトラブチルアミノニウム等のアミン塩等がある。この中で材イオノの分子量が大きくなると相対的に単位あたりの分子量が大きくなるため単位重量当たりの吸水量が小さくなるので、材イオノの分子量は小さい方がいい。また用途によって、人や肌等に触れる場合があるので、生物の皮膚や粘膜に対して炎症性が低い方が良い、無機の塩としてはアンモニウム塩が好ましい。その中でも特にナトリウム、カリウム、トリエタノールアミンが好ましい。

【0027】アルカリ開環後のフィルムもし「はシート」は、場合によってはその酸を中和して用いることもできる。中和度は50～100%が好ましく、特に70～100%が好ましい。その方法は特に限定されないが、例えば、アルカリ開環後のフィルムもし「はシート」をpHを調整した溶液中に必要時間浸せばいい。その時間は、特に限定されないが、一般には30秒～100時間が好ましく、5分～10時間が特に好ましい。アルカリ開環後のフィルムもし「はシート」の乾燥方法は特に限定されないが、常圧下でも減圧下下でも行うことができる。乾燥の温度は、特に限定されないが、一般には30

～150°Cが好ましい、特に40～100°Cが好ましい。

【0028】(4-3) 非架橋ポリフスラキニ酸と架橋剤をキャスト後、もし「はキャストしながら応応する方法

本明毛の吸水性レートは、ポリアスパラギン酸の溶液に架橋剤を加え、均一にかき混ぜ、ガラス板等上にキャストし、溶媒を除去しながら反応させ、場合によっては中和することにより製造できる。もし「はポリアスパラギン酸のフィルムもし「はレートに架橋剤を反応させ、中和することにより得られる。ただし、後者の場合、ポリアスパラギン酸のフィルム形性能を持たせるために、好ましくはう万以上、より好ましくは10万以上の重畳平均分子量のものを用いた方がいい。使用される架橋剤としては、ポリアスパラギン酸に含まれるカルボン酸と反応するものであれば、特に限定されない。使用するポリアスパラギン酸は、フリーのものでも、ナトリウムカリウム等にて部分的に中和したものでも構わない。例えば、ポリオール、ポリチオール、ポリアミン、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ポリアジロブ化合物、多価金属等が挙げられる。架橋剤の例を挙げると、エチレングリコール、ブロビレングリコール、ブチレングリコール、ブロビレングリコール、1、3-ブロバンオール、ブタノンオール、ヘキサンノール、ヘキサンジオール、ヘブタノンオール、オクタノール、ナノノオール、デカノンオール、ウニデカノンオール、ドデカノンオール、ヘキサデカノンオール、ヘチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ベンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブロビレングリコール、トリブロビレングリコール、テトラブロビレングリコール、ベンタブロビレングリコール、ヘキサブロビレングリコール、ポリブロビレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、EO変性グリセリン、C<sub>12</sub>変性グリセリン、トリメチロールエタン、トリエチロールエタン、トリブチロールエタン、トリヘキサノールエタン、トリメチロールブロバン、トリエチロールブロバン、トリブロバノールブロバン、トリブチロールブロバン、トリヘキサノールブロバン、C<sub>12</sub>変性トリメチロールブロバン、エクノールアミン、ヘクノールアミン、トリエクノールアミン、ブリクエリスリトリール、EO変性ヘクエリスリトリール、C<sub>12</sub>変性ベンタエリスリトリール、ツルビトール、EO変性ツルビトール、キンリレーンオール、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビス(ヒドロキシプロピル)ベンゼン、ビス(ヒドロキシブチル)ベンゼン、トリス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、トリス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ヘクロキサンジオール、ビス(ヒドロキシメチル)ヘクロキサンジオール等のポリマーである。

リオール類、カチコール、ハイドロキノン、レブリノール、ビロガコール、ブヒドロキシフラノ、ジヒドロキシビリジン等のフェノール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,3-ジアミノブロバン、ブチレングリコール、タウメチレンジアミン、ベキサメチレンジアミン、ベタウメチレンジアミン、オクタウメチレンジアミン、ナクチレンジアミン、デカクチレンジアミン、ウニデカクチレンジアミン、ドデカクチレンジアミン、キサデカクチレンジアミン、ビク(2-アミノエチル)エーテル、ビク(3-アミノブロビル)エーテル、ビク(4-アミノブチル)エーテル、ビク(5-アミノヘキサノール)エーテル、ビク(6-アミノキシル)エーテル、ビク(1,2-アミノブロデシル)エーテル、1,2-ビク(2-アミノエトキン)エクサン、1,2-ビク(3-アミノブロボキン)エタン、1,2-ビク(4-アミノブトキン)エクサン、1,3-ビク(2-アミノエトキン)ブロビル、1,3-ビク(3-アミノブロボキン)ブロバン、ビク(アミノエチルオキシンエチル)エーテル、ビク(アミノブロビルオキシンブロビル)エーテル、ビク(アミノブチルオキシンブチル)エーテル、キシラレンジアミン、ビク(アミノエチル)オキゼン、ビク(アミノブロビル)オキゼン、ビク(アミノブチル)オキゼン、トリク(アミノエチル)オキゼン、トリク(アミノエチル)ベンゼン、シクロヘキサンジアミン、ビク(アミノエチル)シクロヘキサン、イソオクタヘキサンジアミン、ビク-2,2-(4-アミノブロコキシル)ブロビル、ブルボルテナンジアミン、エチレンジアミントリエチレンジエチレントラミン、エトロエチレンジエタミン、ポリエチレンポリアミン、ジクサン、オルニチン、ジクサン、ジクテアミン、ジクテアミン等のポリアミン類、トリレンジアミン、フルニレンジアミン、アミノフルカルアミン、ビク-2,2-(4-アミノフルニル)ブロバン等の芳香族ポリアミン類、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エチレングリコール、グリシンカルエーテル、ブチレングリコールジグリシンカルエーテル、トリエチレングリコールジグリシンカルエーテル、エトロエチレングリコールジグリシンカルエーテル、トリメチレングリコールジグリシンカルエーテル、グリセリントリグリシンカルエーテル、トリメチロールブロバンジグリシンカルエーテル、トリメチロールブロバントリグリシンカルエーテル、E-O変性トリメチロールブロバントリグリシンカルエーテル、C-I変性トリメチロールブロバントリグリシンカルエーテル、C-I変性トリメチロールブロバンジグリシンカルエーテル、E-O変性トリメチロールブロバントリグリシンカルエーテル、C-I変性トリメチロールブロバントリグリシンカルエーテル、

ベンタエリスリトルルグリノブリエーテル、ベンタエリスリトルルトリグリノジルエーテル、ベンタエリスリトルルテトラグリノジルエーテル、E/O変性ベンタエリスリトルルテトラグリノブリエーテル、C/L変性ベンタエリスリトルルテトラグリノジルエーテル、ベンタエリスリトルルジグリノブリエーテル、ベンタエリスリトルルトリグリノブリエーテル、ベンタエリスリトルルテトラグリノジルエーテル、E/O変性ベンタエリスリトルルテトラグリノジルエーテル、C/L変性ベンタエリスリトルルテトラグリノブリエーテル、カルビトールボリグリシンルエーテル、N,N-ジグリシンルアミン、N,N-ジグリシンルトリイソブチリ、ビス(2,2-(4-グリシンルオキシ)クロロキシル)プロパン、フタル酸ジグリシンルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシンルエーテル、キサヒドロフタル酸ジグリシンルエーテル、ブグリシンル-p-オキシ安息香酸、レガルシノールレガリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシンルエーテル、ビスフェノールFジグリシンエーテル、ビスフェノールSジグリシンルエーテル、ヒュルンクロロキセシンオキド、アリサイクリック・エポキシ・アセタール、アリサイクリック・エポキシ・アシート、アリサイクリック・エポキシ・カルボキシレート等のポリエポキシ化合物、エチレンジイソシアート、プロピレンジイソシアート、1,3-ジイソシアートプロパン、ブチレンジイソシアート、ベンタメチレンジイソシアート、キセイチレンジイソシアート、オクタメチレンジイソシアート、ナメチレンジイソシアート、デカメチレンジイソシアート、ウニデカメチレンジイソシアート、ドデカメチレンジイソシアート、キサデカメチレンジイソシアート、ビス(2-イソシアノアトエチル)エーテル、ビス(3-イソシアノアトプロピル)エーテル、ビス(4-イソシアノアトブチル)エーテル、ビス(5-イソシアノアトベンチル)エーテル、ビス(6-イソシアノアトベキシル)エーテル、ビス(12-イソシアノアトドデル)エーテル、1,2-ビス(2-イソシアノアトエトキシ)エタノン、1,2-ビス(3-イソシアノアトプロポキシ)エタノン、1,2-ビス(4-イソシアノアトブトキシ)エタノン、1,3-ビス(2-イソシアノアトエトキシ)プロパン、1,3-ビス(3-イソシアノアトプロポキシ)プロパン、ビス(イソシアノアトエチルオキシエチル)エーテル、ビス(イソシアノアトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアノアトプロピル)ベンゼン、ビス(イソシアノアトブチル)ベンゼン、トリス(イソシアノアトエチル)ベンゼン、トリス(イソシアノアトエチル)ベンゼン、シクロロキサンジイソシアート、ビス(イソシアノアトメチル)シクロロキ

サン、イソホロジイソシアート、カルボルネンジイソシアート、ビス-2,2-(4-イソシアノアト)クロロキシル)プロパン等のポリイソシアート類、マツテウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、カドニウム、錫、タングステン、白金、金、水銀、サマリウム、ユーロビウム等の多価金属イオン等が挙げられる。また架橋剤を使用しないで紫外線、放射線等を用いた自己架橋であっても構わない。この中で、反応性を考慮すると、ポリエポキシ化合物が好ましい。また、生分解性または分解後の安全性を考慮すると、ジセリノ誘導体、エチレンジコール誘導体、ポリエチレンジコール誘導体、カルビトール誘導体、リジン、オルニチン、システアミン、ノスチノが好ましい。また、カルボキシル基以外の官能基を導入し、それと架橋剤とを反応させてもよい。

【0029】本発明に使用される架橋ポリコハク酸イミドのフィルムもしくはシートの架橋方法としては、全体に均一な方法であっても、表面架橋であっても構わない。全体に均一な架橋方法としては、架橋剤をカリアスパラギン酸の水溶液に均一に混合すればよい。表面架橋の場合は、ポリアスパラギン酸の溶液を架橋剤なしで乾燥し、得られたフィルムもしくはシートに、架橋剤を含む溶液を吹きかけるか、架橋剤を含む溶液に浸せばよい。フィルムもしくはシートの乾燥方法は特に限定されないが、常圧にても減圧下にても行うことができる。乾燥の温度は、特に限定されないが、一般には20~150℃が好ましく、特に40~100℃が好ましい。乾燥しながら、架橋反応を進行させることができる。

【0030】(4-4) 非架橋ポリアスパラギン酸エスチルと架橋剤をキャスト後、もしくはキャストしながら反応する方法

本発明の吸水性シートは、カルボン酸エスチル基を含むポリアスパラギン酸エスチルの溶液に架橋剤を加え、均一にかき混ぜ、ガラス板等上にキャストし、溶媒を除去しながら、反応させ、場合によっては残ったエスチルを加水分解することにより製造できる。もしくはポリアスパラギン酸エスチルのフィルムもしくはシートに架橋剤を反応させ、場合によっては、残ったエスチルを加水分解することにより得られる。ただし、後者の場合、ポリアスパラギン酸のフィルムが性能を持たせるために、ポリアスパラギン酸の重量平均分子量として、好ましくは5万以上、より好ましくは10万以上の重量平均分子量のものを用いた方がいい。ポリアスパラギン酸エスチルのアルコール成分は、メチル、エチル等の分子量の小さい基を含むアルコール、クロロメチル、ジクロロメチル等の電子吸引基を含むアルコール、N-ヒドロキシコハク酸イミド等のアルコールが挙げられる。場合によって

は、酸触媒、塩基触媒等の触媒を用いても構わない。使用するポリアスパラギン酸エステルは、部分的に加水分解したもの用いても構わない。使用される架橋剤としては、ポリアスパラギン酸エステルに含まれるエステルと反応し、エステル交換、エステル・アミド交換等の反応により製造する。例えば、ポリオール、ポリチオール、ポリアミン、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート等が挙げられる。

ンブルオキシクロハキル) プロパン、フタル酸ジグリジルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリジルエーテル、ジグリジル-p-オキシ安息香酸、レゾンノーナジグリジルエーテル、ヒノムノールAジグリシンルエーテル、ヒスフェニールエンジリシンルエーテル、ヒノムノールSジグリシンルエーテル、ビニルシクロヘキセングリセリン、アリサイクリック・エポキシ・アセタール、アリサイクリック・エポキシ・アセト、アリサイクリック・エポキシ・カルボキシレート等のポリエポキシ化合物、エチレングリシンアート、プロピレングリシンアート、1,3-ブイシンアートプロパン、ブチレングリシンアート、ベンタメチレンジシンアート、ヘキサメチレンジシンアート、オクタメチレンジシンアート、ノナメチレンジシンアート、デカメチレンジシンアート、ウレカムイチレンジシンアート、ドデカムイチレンジシンアート、ヘキサデカムイチレンジシンアート、ヒス(2-イソシアナトエチル)エーテル、ヒス(3-イソシアナトプロピル)エーテル、ヒス(4-イソシアナトブチル)エーテル、ヒス(5-イソシアナトベンチル)エーテル、ヒス(6-イソシアナトキシル)エーテル、ヒス(1,2-イソシアナトデシル)エーテル、1,2-ヒス(2-イソシアナトエトキシ)エクサン、1,2-ヒス(3-イソシアナトプロポキシ)エクサン、1,2-ヒス(4-イソシアナトブチキシ)エクサン、1,3-ヒス(2-イソシアナトエトキシ)プロパン、1,3-ヒス(3-イソシアナトプロポキシ)プロパン、ヒス(イソシアナトエチルオキシエチル)エーテル、ヒス(イソシアナトプロピルオキシプロピル)エーテル、ヒス(イソシアナトブチルオキシブチル)エーテル、キレングリシンジノーナート、ヒス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ヒス(イソシアナトブチル)ベンゼン、トリス(イソシアナトメチル)ベンゼン、トリス(イソシアナトエチル)ベンゼン、シクロヘキサンジシンアート、ヒス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロジシンジシンアート、トルボルネンジシンジシンアート、ヒス-2,2-(4-イソシアナトシクロヘキル)プロパン等のポリイソシアナート類等が挙げられる。

【0032】フィルムもし「はシートの乾燥方法は特に限定されないが、常圧にても減圧にても行うことができる。乾燥の温度は、特に限定されないが、一般には20~150°Cが好ましく、特に40~100°Cが好ましい。乾燥しながら、架橋反応を進行させることができる。こうして得られた架橋ポリアスパラギン酸エステルのシート類は、場合によってはそのエステルを加水分解して用いることができる。加水分解の方法は特に限定されないが、例えは、架橋アスパラギン酸エステルのシ

ト類をアルカリ水に浸して加水分解する。場合によっては、攪拌しながら行つても構わない。架橋ポリアスパラギン酸エステルのシート類の加水分解に使用される試薬は、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩、フェノールナトリウム等のアルカリ金属塩、アンモニア水等が挙げられる。この中で、安価な水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、場合によっては、加水分解反応以外の方法を用いてもよい。例えは、グリコール基、カルボキシル基、スルホン酸基、カチオニ基等を含むアミン、チオール等を反応させ、エステル交換又はエステルグアミド交換等である。使用するアルカリ水の濃度は、0.01~8重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0033】加水分解時の反応温度は、溶液中のアルカリ濃度によって選択すればいい。すなわち、アルカリ濃度が高い場合は低温を選択し、アルカリ濃度が低い場合は温度をかけて構わない。ただし、高濃度、高温では、シートそのものが分解されるので温和な条件が好ましい。好ましくは、5~100°C、より好ましくは、10~40°Cが挙げられる。エステルの切断に要する時間はアルカリ水の濃度によって変わるが、一般には30秒~100時間が好ましく、5分~10時間が特に好ましい。アルカリ加水分解後のフィルムもし「はシートは、場合によっては、その酸もし「は酸の塩を別の種類の塩にて交換して用いることができる。

【0034】塩交換に使用される対イオントレード名としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等がある。具体的にはナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラジメチルアンモニウム、テトラジキルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリメチルブロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、ベンチルトリメチルアンモニウム、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム、トリエチルトリメチルアンモニウム、トリエチルトリメチルアンモニウム、トリエチルトリメチルアンモニウム、トリエチルトリメチルアンモニウム、トリエチルトリメチルアンモニウム、トリエチルトリメチルアンモニウム、トリエチルトリメチルアンモニウム等のアンモニウム塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリジメチルアミン、トリジキルアミン、トリエタノールアミン、トリジメチルアミン、トリジキルアミン、トリジメチルアミン、ジメチル

アミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジノクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルメチルアミン、イチルヘキシルアミン、イチルヘキシルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン等のアミン塩等がある。この中で対イオンの分子量が大きくなると相対的に単位あたりの分子量が大きくなるため単位重量当たりの吸水量が小さくなるので、対イオンの分子量は小さい方がいい。また用途によって、人の肌等に触れる場合があるので、生物の皮膚や粘膜に対して炎症性が低い方が良い、無機の塩もしくはアンモニウム塩が好ましい。その中でも特にナトリウム、カリウム、トリエタノールアミンが好ましい。

【0035】アルカリ開環後のフィルムもしくはシートは、場合によってはその酸を中和して用いることができる。中和度は50～100%が好ましく、特に70～100%が好ましい。その方法は特に限定されないが、例えば、アルカリ開環後のフィルムもしくはシートを、pHを調整した溶液中に必要時間浸せばいい。その時間は、特に限定されないが、一般には30秒～100時間が好ましく、5分～10時間が特に好ましい。アルカリ開環後のフィルムもしくはシートの乾燥方法は特に限定されないが、常圧にても減圧下にても行うことができる。乾燥の温度は、特に限定されないが、一般には20～150°Cが好ましく、特に40～100°Cが好ましい。

#### 【0036】

【実施例】以下実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において「部」とは「重量部」を意味する。吸水量の測定は、蒸留水と生理食塩水を対象として行った。すなわち、過剰の蒸留水又は生理食塩水に吸水シートを10時間浸し、膨潤したゲルを150メッシュのワイヤーふるいの上で10分間水切りを行い、膨潤したゲルの重量を測定し、膨潤前の吸水シートの重量を減じた値を、吸水シートの重量で除した値を吸水量(g/g樹脂)とした。なお、生理食塩水は、0.9%塩化ナトリウム水溶液である。

【0037】【実施例1】窒素気流下、重量平均分子量9.6万のポリコハク酸イミド5部を30部のDMFに溶解し、リゾン・1塩酸塩1.4部と水酸化ナトリウム0.4部を蒸留水3部に溶解した溶液を注入し、激しく攪拌後、攪拌を止め、30時間反応した。得られたゲルと蒸留水60部、メタノール40部を刃付きのミキサーに入れ、8000rpmにて1分間細断した。得られた懸濁液に、8重量%の水酸化ナトリウム水溶液をpH1.0～1.1の範囲に入るように滴下し、更に反応溶液のp

Hが下がらなくなるまで8%苛性ソーダの水溶液を加え続けた。pHが下がらなくなったら、希塩酸を加え反応液のpHを7になるまで加えた。得られた混合物を300部のアセトンに排出し、乾燥、粉碎後、吸水性ポリマー7.6部が得られた。この吸水性樹脂7部をメタノール50部、蒸留水50部に懸濁させ、刃付きのミキサーを用いて8000rpmにて剪断し、懸濁液をテフロンの板の上に300μmの厚みでキャストし、窒素気流下、室温で5時間乾燥後、40°Cにて乾燥し、さらに100°Cの乾燥器に入れ6時間乾燥すると吸水性シートが得られた。このシートを3cm×3cmにカッティングし、吸水量を測定した。この樹脂の吸水量は蒸留水に対して370倍、生理食塩水に対して58倍と大きかった。

【0038】【実施例2】実施例3で得られた吸水性樹脂7部とフルビトール0.7部をメタノール50部、蒸留水50部に懸濁させ、実施例1と同様に処理し、吸水性シートを得た。このシートを3cm×3cmにカッティングし、吸水量を測定した。この樹脂の吸水量は蒸留水に対して330倍、生理食塩水に対して58倍と大きかった。

【0039】【実施例3】実施例4において、フルビトールの代わりにキトサン微粒品を用いた以外は、実施例1と同様に処理し、吸水性シートを得た。このシートを3cm×3cmにカッティングし、吸水量を測定した。この樹脂の吸水量は蒸留水に対して320倍、生理食塩水に対して56倍と大きかった。

【0040】【実施例4】重量平均分子量9.5万のポリコハク酸イミド25部をDMF75部に溶解し、ヘキサメチレンジアミン0.9部を蒸留水3部に溶解した水溶液を加え、5分間、激しく攪拌し、得られたスラリーをガラス板上にキャストし、20時間静置した。したがって得られたゲル状のシートを1%の苛性ソーダ水溶液に20時間浸し、得られたゲル状のシートを、蒸留水に浸して洗浄し、60°Cにて10時間乾燥して、吸水性シートが得られた。このシートを3cm×3cmにカッティングし、吸水量を測定した。この吸水性シートの吸水量は蒸留水に対して330倍と大きくなり、生理食塩水に対して58倍と大きかった。

【0041】【実施例5】重量平均分子量15.4万のポリアスパラギン酸25部とエチレンゲリコール・ジグリジングルエーテル1.9部を蒸留水25部に溶解し、ガラス板上にキャストし、120°Cで5時間乾燥し、さらに200°Cにて30分反応させた。得られたシート状の樹脂を2%の苛性ソーダ水溶液に浸し、pH7に調整した。得られたゲル状のシートを蒸留水100部で洗浄し、60°Cにて10時間乾燥して、吸水性シートが得られた。このシートを3cm×3cmにカッティングし、吸水量を測定した。この樹脂の吸水量は蒸留水に対して190倍と大きくなり、生理食塩水に対して44倍と大きか

つた。

【0042】【実施例6】実施例7において、ポリアスパラギン酸メチルエステル28部と、ヘキサメチレンジアミン2.25部を用いて、実施例7と同様に処理し、架橋ポリアスパラギン酸エステルのシートを得た。このシートを、1重量%の苛性ソーダ水溶液に10時間浸し、得られたゲル状のシートを蒸留水100部で洗浄し、60°Cにて10時間乾燥して、吸水性シートが得られた。このシートを3cm×3cmにカッティングし、吸水量を測定した。この樹脂の吸水量は蒸留水に対して230倍と大きく、生理食塩水に対して48倍と大きかった。

フロント・ページの続き

(51)Int C1.5  
〃 C08G 69/10  
B29K 77/00  
B29L 7/00

識別記号

F I  
C08G 69/10

【0043】【比較例1】実施例1にて得られた吸水性ポリマー400部をポリ乳酸600部とともに混合し、180°Cにて射出成形し、厚さ0.2mmのシートを得た。このシートを3cm×3cmにカッティングし、吸水量を測定した。この樹脂の吸水量は蒸留水に対して37倍、生理食塩水に対して8倍と小さかった。

【0044】

【発明の効果】紙オムツ用、農・園芸用等に使用される吸水体として優れた吸水能を有する高吸水性のシート、フィルム及びそれらを含む複合体並びに分解性を有する高吸水性のシート、フィルムが得られるようになった。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-292044

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.CI.

C08G 73/10  
B29C 41/24  
B32B 27/34  
C08J 5/18  
C08L 79/08  
// C08G 69/10  
B29K 77:00  
B29L 7:00

(21)Application number : 10-025985

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 06.02.1998

(72)Inventor : IRISATO YOSHIHIRO  
TAMAYA HIROAKI

(30)Priority

Priority number : 09 24982 Priority date : 07.02.1997 Priority country : JP

## (54) WATER-ABSORBENT FILM AND SHEET, AND PRODUCTION OF THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable film or sheet excellent in water absorbency by incorporating crosslinked polyaspartic acid into the same and to provide a composite formed from the same.

SOLUTION: The basic backbone of the crosslinked polyaspartic acid used here is a polypeptide formed by the dehydration and condensation of aspartic acid, though units derived from amino acids other than aspartic acid may be contained. The compsn. of the crosslinked polyaspartic acid resin is not specifically limited; it may be the resin alone or a mixture with other additives. When additives are used, the amt. thereof is pref. 0.01-70 wt.%. Water and various hydrophilic compds., such as methanol and ethanol, can be used as plasticizers, pref. in an amt. of 0.01-80 wt.% of the compsn. For example, a water-absorbent sheet is produced by subjecting a gel prepnd. by suspending the resin in water or in a mixture of water and a polar org. solvent to shear, gasting the suspension, and drying it. The amt. of the water-absorbent resin used is 0.1-60 wt.% of the suspension contg. it.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office